



①  
N

# CH PATENTSCHRIFT A5

⑪

## 572 984

- ②① Gesuchsnummer: 12762/72  
⑥① Zusatz zu:  
⑥② Teilgesuch von:  
②② Anmeldungsdatum: 30. 8. 1972, 18 h  
③③ ③② ③① Priorität: Dänemark, 9. 9. 1971 (4441/71)

- Patent erteilt: 15. 1. 1976  
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 27. 2. 1976

- ⑤④ Titel: **Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Messing gegen Entzinken**

- ⑦③ Inhaber: Aktieselskabet Nordiske Kabel-og Traadfabriken, Kopenhagen (Dänemark)

- ⑦④ Vertreter: Bugnion S. A., Genève

- ⑦② Erfinder: Børge Lunn, Rødovre (Dänemark)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Messing gegen Entzinken.

Messing ist eine Legierung aus Kupfer und Zink. Mit einem Zinkgehalt bis zu 37 % sind die Legierungen sogenannte  $\alpha$ -Legierungen, die aus einem homogenen Mischkristall mit flächenzentriertem Gitter bestehen. Solches  $\alpha$ -Messing weist gute Kaltverformungsfähigkeiten auf. Es kann in kaltem Zustand gewalzt, formgepresst und gestaucht werden, wohingegen es schwieriger ist, es warm zu verformen, insbesondere dann, wenn es Blei enthält, was oftmals zugesetzt wird, um die Möglichkeiten einer spanabhebenden Bearbeitung zu verbessern.

Einer der Gründe für die umfangreiche Anwendung von Messing ist die gute Widerstandsfähigkeit dieses Legierungstyps gegen Korrosion in Luft und Wasser, wobei Messing jedoch unter gewissen Umständen, insbesondere dann, wenn es einer Einwirkung durch weiches, chloridhaltiges Wasser und insbesondere Heizwasser ausgesetzt wird, auf eine ganz besondere Weise, die als Entzinken bezeichnet wird, korrodiert, was sich darin äussert, dass Zink aufgelöst wird, während das aufgelöste Kupfer in Gestalt einer schwammigen, porösen Masse, die keine Widerstandsfähigkeit aufweist und zum Entstehen durchgehender Perforierungen neigt, wieder ausgefällt wird, so dass z. B. Messingteile für Wasserarmaturen bei auftretender Entzinkungskorrosion druckundicht und dadurch ungeeignet für eine Weiterverwendung werden können.

Es ist bekannt, das Entzinken von  $\alpha$ -Messing dadurch zu verhindern, dass der Legierung kleine Mengen von Arsen, Antimon oder Phosphor in einer Grössenordnung von 0,01 % oder mehr zugesetzt werden. Auf Grund der grossen Geschmeidigkeit von  $\alpha$ -Messingen in kaltem Zustand werden diese Zusätze insbesondere bei der Herstellung von Blechen, Bändern, Rohren sowie Draht für Kaltstauchzwecke, z. B. zur Herstellung von Nägeln, Schrauben und ähnlichen Teilen, verwendet.

Bei grösserem Zinkgehalt, ab etwa 37 % entsteht eine neue Kristallart, der sogenannte  $\beta$ -Kristall, welcher ein kubisches raumzentriertes Kristallgitter aufweist. Dieser  $\beta$ -Kristall zeichnet sich durch eine wesentlich bessere Duktilität in warmem Zustand als in kaltem Zustand aus.  $\beta$ -Kristalle enthaltende Legierungen eignen sich deshalb insbesondere zur Herstellung von Gegenständen durch Warm Schmieden und Warmstrangpressen von Profilen und Stangen. Ebenso sind sie besser als  $\alpha$ -Messing für Prozesse des Druckgiessens, Kokillengießens und Sandformgiessens verwendbar. Dieser Legierungstyp kann, ohne dass es zu Schwierigkeiten bei der Warmdeformierung kommt, etliche Prozent Blei zur Verbesserung spanabhebender Bearbeitung enthalten.

Legierungen dieser Art enthalten oft von 63 bis 56 % Kupfer, während der Rest Zink und Blei ist. Korrosionsmässig sind diese Legierungen auch widerstandsfähig gegenüber Einflüssen durch Luft und Wasser, wohingegen es nicht möglich ist, gegen den Einfluss entzinkungsfördernder Medien ein Entzinken durch einen Zusatz geringer Mengen von Antimon, Phosphor oder Arsen zu verhindern, und zwar deshalb, weil der  $\beta$ -Kristallgehalt bei abnehmendem Kupfergehalt ansteigt. Für eine Messinglegierung mit beispielsweise 58 % Kupfer beträgt der  $\beta$ -Anteil etwa 30 %. Selbst wenn einem Messing mit diesem Gehalt die genannten entzinkungshemmenden Stoffe zugesetzt werden, wird es beim Vorliegen entzinkungsfördernder Verhältnisse kräftig korrodieren, weil die 30 %  $\beta$ -Phase eine zusammenhängende Phase in der Struktur bildet und nicht gegen Entzinken geschützt werden kann. Selbst bei geringen  $\beta$ -Phasen-Anteilen liegt diese Phase in einer netzartigen Verbindung durch die gesamte Struktur hindurch vor, so dass Legierungen mit geringen  $\beta$ -Anteilen nicht durch die genannten Legierungszusätze gegen Entzinken geschützt werden können.

Zweck der Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Messing gegen Entzinken, und zwar von einem Messing, welches sowohl Kaltdeformierung durch Walzen, Kalttauchen, Ziehen o. a., als auch Warmdeformierung, wie Strangpressen, Warm Schmieden o. a., erträgt und das ebenfalls für Druckgiessen und Kokillengießen sowie Sandformgiessen verwendbar und gleichzeitig widerstandsfähig gegenüber Entzinkungskorrosion ist.

Ein solches Verfahren ist erfindungsgemäss dadurch gekennzeichnet, dass einer Legierung mit einem Kupfergehalt von 61–66 % mindestens 0,02 % eines entzinkungshemmenden Zusatzes und bis zu 4 % Blei zugesetzt werden, wobei der Rest aus Zink und Unreinheiten aus den verwendeten Rohmaterialien besteht, und dass nach der Giess- oder Pressverformung die aus Stangen ausgeschnittenen Teile auf einen Temperaturbereich zwischen 400 und 700°C erwärmt werden, wobei die Temperatur und die Verweilzeit so gewählt werden, dass die  $\beta$ -Kristalle so stark aufgeteilt werden, dass die zusammenhängende Verbindung zwischen ihnen unterbrochen wird. In einer vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird als entzinkungshemmender Zusatz Arsen verwendet, weil dieser Zusatz nicht ungewünschte Nebenwirkungen mit sich bringt.

Betrachtet man den relevanten Teil eines Kupfer-Zink Diagramms für einen Kupfergehalt von beispielsweise 70–55 %, ergibt sich, dass bei höheren Temperaturen von beispielsweise 700–850°C  $\beta$ -Form selbst bei einem Kupfergehalt bis zu 66 % vorhanden sein wird, während bei Temperaturen von zirka 450°C maximal  $\alpha$ -Form bei einem Kupfergehalt bis hinunter zu zirka 61 % vorhanden ist, und bei niedrigeren Temperaturen allein eine maximale Menge  $\alpha$ -Form bis zu einem Kupfergehalt von zirka 63 %.

Dies bedeutet, dass man bei einem Kupfergehalt von mindestens 61 % in warmem Zustand bei Temperaturen über 650–700°C so viel  $\beta$ -Form in der Legierung haben kann, dass anzunehmen ist, dass sie in warmem Zustand ausreichend deformierbar ist, um stranggepresst und warm geschmiedet werden zu können, was sich auch als zutreffend erwiesen hat. Eine hinreichend langsame Abkühlung oder eine hinreichend lange Wärmebehandlung kann weiterhin zu einer vollständigen Umbildung der  $\beta$ -Kristalle in Übereinstimmung mit dem Diagramm führen, sofern die Legierung genügend lange auf einer Temperatur von beispielsweise 450°C bei einem Kupfergehalt von 61 % und eventuell höheren Temperaturen bei höherem Kupfergehalt gehalten wird. Sofern einer solchen Legierung kleine Mengen von Antimon, Phosphor oder Arsen in Übereinstimmung mit der genannten Grenze zugesetzt werden, ist zu vermuten, dass sie vollkommen entzinkungsbeständig sein wird, was sich auch als zutreffend erwiesen hat.

Indessen sind sehr lange Glühzeiten erforderlich, um dem Gleichgewichtsdiagramm entsprechende Zustände zu erreichen. Sowohl beim Strangpressen als auch beim Warm Schmieden und auch beim Druckgiessen, Kokillengießen und Sandformgiessen von Legierungen mit einem Kupfergehalt in einer Grössenordnung von 61–65 % wird die gebildete  $\beta$ -Kristallmenge infolge der verhältnismässig schnellen Abkühlung von der Verarbeitungs- oder Giesstemperatur nicht umgebildet, sondern die Struktur weist eine mehr oder weniger zusammenhängende Menge von  $\beta$ -Kristallen, die 20–5 % der Masse ausmachen, auf. Im Querschnitt durch einen stranggepressten Körper haben diese Kristalle nur einen unwesentlichen Kontakt miteinander, wohingegen sie in der Längsstruktur als lange, nadelförmige Einlagerungen mit sporadischem gegenseitigem Kontakt durch die  $\alpha$ -Struktur auftreten. Entsprechende Verhältnisse finden sich in gegossenen Strukturen, unabhängig davon, ob die Verarbeitung durch Druckgiessen, Kokillengießen oder Sandformgiessen erfolgte. Wenn sie, abhängig von der Zusammensetzung und Struktur, eine passende Zeit auf Tem-

peraturen zwischen 400 und 700°C erwärmt werden, dann lösen sich die zusammenhängenden  $\beta$ -Kristalle in Einzelpartikel auf, so dass das durchgehende Netzwerk von  $\beta$ -Kristallen in Einzelbereiche ohne direkte gegenseitige Verbindung unterbrochen wird. Dieser Effekt ist bisher nicht beachtet worden, er hat indessen die Wirkung, dass ein Entzinkungsangriff nur geringfügig in die Oberfläche eindringt und dann zum Stillstand kommt, weil keine Verbindung von den  $\beta$ -Kristallen der Oberfläche zu dem darunterliegenden Materialgehalt nicht umgewandelter, sondern von einander unabhängiger, länglicher  $\beta$ -Kristallpartikel besteht.

Die Zeichnung zeigt ein gewöhnliches Kupfer-Zink-Diagramm für Legierungen mit 70 bis 55% Kupfer.

Eine Messinglegierung mit den gewünschten Eigenschaften lässt sich mit einem Kupfergehalt zwischen 61 und 66% erreichen. Als typische, für ein Strangpressen geeignete Legierung sei ein Messing mit 62,5% Kupfer, bis zu 4% Blei und mindestens 0,02% Arsen genannt, während der Rest Zink und die gewöhnlichen Unreinheiten aus den verwendeten Rohmaterialien, hierunter eventuellem Metallabfall, ist. Nach dem Strangpressen und eventuell nach dem Warmpressen von aus stranggepressten Stangen abgeschnittenen Teilen führt eine während einer passenden Zeit vorgenommene Erwärmung auf einen Temperaturbereich von 400 bis 700°C zu einer Aufteilung des Zusammenhanges zwischen den  $\beta$ -Kristallen, so dass die durchgehende Verbindung aufhört.

Auf entsprechende Weise verhalten sich Messinglegierungen für Kokillen- und Druckguss. Diese Legierungen enthalten normalerweise von 0,05 bis 0,8% Aluminium. Als eine typische Legierung sei eine Druckgusslegierung mit beispielsweise 63,5% Kupfer, 0,2% Aluminium, maximal 4% Blei und mindestens 0,02% Arsen genannt, während der Rest Zink und normale Unreinheiten von den verwendeten Rohstoffen, hierunter eventuell Metallabfall, ist. Nach der genannten Wärmebehandlung erhält eine Legierung dieser Art eine Struktur mit voneinander getrennten, kleinen  $\beta$ -Kristallen.

Bei Entzinkungsversuchen, die nach der schwedischen VABaunorm durchgeführt wurden, wo die Proben einer Lösung von 10 g Kupferchlorid in 1 000 ml destilliertem Wasser während 150 Stunden bei 70–80°C ausgesetzt wurden, behielten

die behandelten Legierungen nicht allein die vorgeschriebene graugrüne Farbe ohne kupferfarbige Ausfällungen, sondern hatten gemäss metallografischer Untersuchungen auch nur Entzinkungstiefen von maximal 10–100  $\mu$ m, wohingegen nicht wärmebehandelte Legierungen gleicher Zusammensetzung Entzinkungstiefen von über einem Millimeter aufweisen, wenn sie dieser Probe unterworfen wurden.

#### PATENTANSPRUCH

- 10 Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Messing gegen Entzinken, dadurch gekennzeichnet, dass einer Legierung mit einem Kupfergehalt von 61–66% mindestens 0,02% eines entzinkungshemmenden Zusatzes und bis zu 4% Blei zugesetzt werden, wobei der Rest aus Zink und Unrein-
- 15 heiten aus den verwendeten Rohmaterialien besteht, und dass nach der Giess- oder Pressverformung die aus Stangen abgeschnittenen Teile auf einen Temperaturbereich zwischen 400 und 700°C erwärmt werden, wobei die Temperatur und die Verweilzeit so gewählt werden, dass die  $\beta$ -Kristalle so stark
- 20 aufgeteilt werden, dass die zusammenhängende Verbindung zwischen ihnen unterbrochen wird.

#### UNTERANSPRÜCHE

- 25 Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Messing gegen Entzinken, dadurch gekennzeichnet, dass als entzinkungshemmender Zusatz Arsen verwendet wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als entzinkungshemmender Zusatz Antimon verwendet wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als entzinkungshemmender Zusatz Phosphor verwendet wird.
- 30 4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass für Kokillen- und Druckgusslegierungen 0,05% bis 0,8% Aluminium zugesetzt wird.
- 35 5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass Rohmaterialien aus Metallabfällen verwendet werden.
6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Giess- oder Pressverformung das Kokillen-, Druck- oder Sandformgiessen, das Strangpressen oder Warmpressen
- 40 angewandt wird.

BEST AVAILABLE COPY

